

特許文庫(3)

⑨日本国特許庁(JP) ⑩特許出願公開
⑪公開特許公報(A) 昭54-59143

⑫Int. Cl.¹ 識別記号 ⑬日本分類 場内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)5月12日
G 03 G 5/04 102 103 K 11 7381-2H
H 01 L 31/08 99(5) J 42 6655-5P
発明の数 1
審査請求 有

(合 13 頁)

⑮電子写真材料

⑯特 願 昭53-109888

⑰出 願 昭53(1978)9月8日

優先権主張 ⑯1977年10月17日⑮米国(US)
⑯842431

⑯發明者 ハワード・ウォーレン・アンダ
ーソン
アメリカ合衆国コロラド州ボル
ダー・インガーソル・プレース
5195番地

⑯發明者 マイケル・トーマス・ムーア
アメリカ合衆国コロラド州ロン
グモント・サウス・フランシス
1317番地

⑯出願人 インターナショナル・ビジネス
・マシーンズ・コーポレーション
アメリカ合衆国10504ニューヨ
ーク州アーモンク(番地なし)

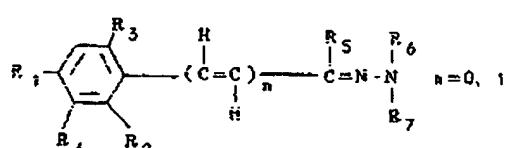
⑯後代理人 弁理士 順宮孝一

明細書

1.發明の名前 電子写真材料

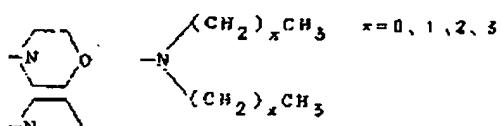
2.特許請求の範囲

導電層と、科学放射に応答して電子と正孔の対
を発生する電荷発生層と、該電荷発生層に隣接す
るp形遮蔽輸送層とを有し、該電荷輸送層は下記
の組成のヒドラゾン



但し

R1 = -O(CH₂)_yCH₃ y = 0, 1



R₂ = -OCH₂CH₃

-CH₃

-CH₂CH₃

-H

R₃ = -H

-OCH₂CH₃

R₄ = -H

-CH₂CH₃

-CH₃

R₅ = -H

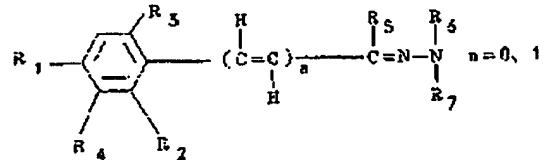
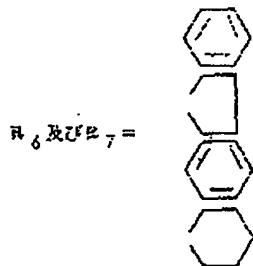
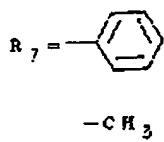
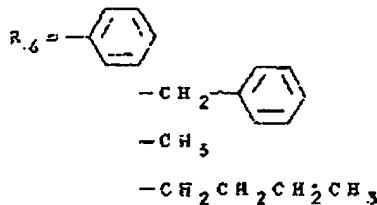
-CH₃

特開昭54-59143号

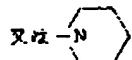
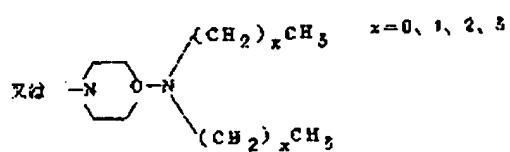
であり、更に重合体結合剤を有し、電荷発生層に於ける光電現象によつて発生された正孔を電荷移動層の中を輸送して、材料の荷電層の局地的な選択的放電をし易くした電子写真材料。

3.発明の詳細な説明

この発明は電子写真材料、特に下記の組成



但し
 $R_1 = -\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3 \quad y = 0, 1$



$R_2 = -\text{OCH}_2\text{CH}_3$

又は $-\text{CH}_3$

又は $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

又は $-\text{H}$

$R_3 = -\text{H}$

又は $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$

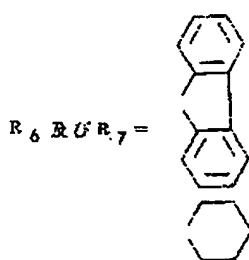
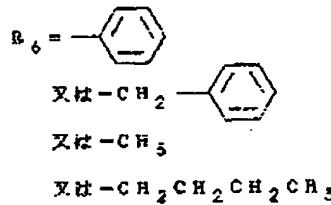
$R_4 = -\text{H}$

又は $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

又は $-\text{CH}_3$

$R_5 = -\text{H}$

又は $-\text{CH}_3$



のヒドラゾン材料を多層層電子写真部材のp形電荷輸送層の活性材料として用いた電子写真材料に関する。

ゼログラフィの様な電子写真方法並びにその材料は勿論同様である。こういう方法は基本的に暗い状態の下で通常絕縁性の膜又は部材の上に一様な感電層を形成する。その膜、部材を像に応じて光に露出し、光の當たつた部材の部分を導電性にして、静電荷を部材の表面から伝導する様にする。この時、光の当たる部分に感電表面区域の形で感体が形成される。次に部材の表面上の感電層を反対の極性に着色した粉末、即ちトナーに露出することによって現像することが典型的である。このトナーは、トナーと反対の電荷との親和力により、部材の感電面に吸着される。部材の放電部分はトナーに対するこの様な親和力が全くない。こうして形成されたトナー像を紙の様な別の面に転写し、例えばトナーと混合した感圧性、感熱性等の接着剤によつてそれに接着する。

特に有用な電子写真部材は、化学放射に応答し

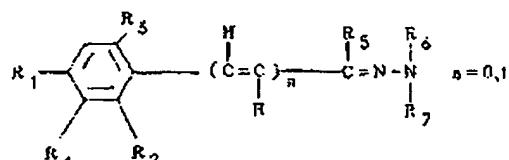
特開昭54-59143(3)で電子と正孔の対を発生する電荷発生層をそれに接するp形電荷輸送層と共に用いたものである。選ばれた化学放射に応答する数多くの電荷発生層が知られている。電荷輸送層は動作状態では化学放射に応答せず、電荷発生層からの正の電荷を、使う条件の系に応じて、像が形成された負に帶電した輸送層の表面か、或いはその代りに正に帶電する系では感体に送るのに役立つ。米国特許第3837851号には、電荷輸送層内の活性材料として、トリアリール・ピラゾリン化合物を用いた電子写真プレートが記載されている。

この発明の対象とするものとは性質の異なるヒドラゾンが主に化学放射に応答する材料として光導電体に使われて来た。米国特許第3717452号には、ヒドラゾン化合物のこういう使い方が記載されている。この節のヒドラゾン化合物の同様な使い方が米国特許第3765884号に一般的に記載されている。

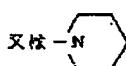
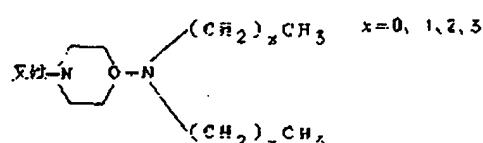
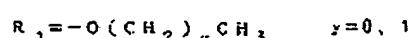
要約すれば、従来でも、選ばれた電荷発生層と共に電荷輸送層を使うことは知られていたが、電荷

輸送層の中の活性材料として、一般的にヒドラゾン、特にこの発明のヒドラゾンを使うことを記載したものはない。他方、この発明の選定のヒドラゾンと併用なるヒドラゾンが、電荷輸送材料とは対照的に、光応答材料として使われて来た。

この発明は、多層層電子写真部材に従来得られなかつた驚くべき改良をもたらすものであるが、この電子写真部材は、導体と、大体普通通りの電荷発生層と、活性材料として下記の化学式



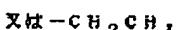
但し



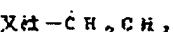
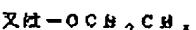
又は-H



又は-CH₃



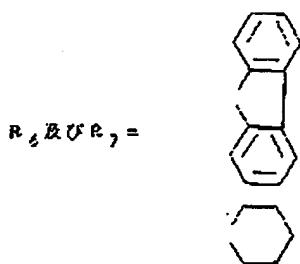
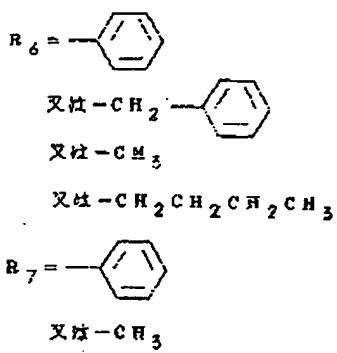
又は-H



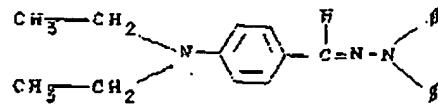
又は-CH₃



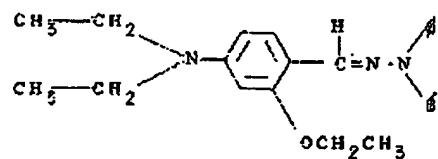
又は-CH₃



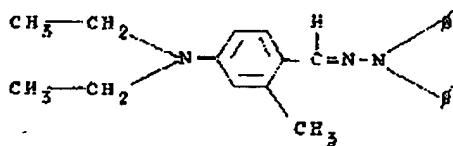
特開昭45-59343(4)を特許ヒドラゾンを含む、電荷発生層に調節した新規なp形電荷輸送層とを基本的な部分とする。特に好ましい電荷輸送材料はp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)である。即ち、



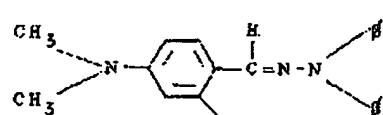
他の好ましい電荷輸送材料は、O-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



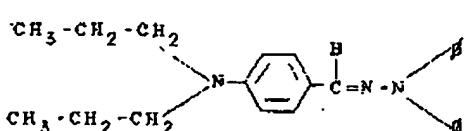
O-メチル-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



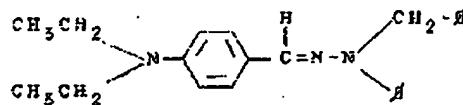
O-メチル-ジメチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



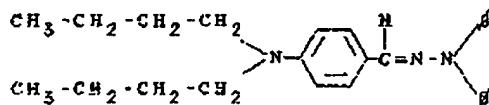
p-ジブロピルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



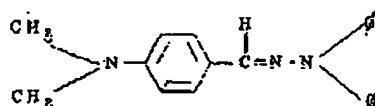
p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ベンジルフェニルヒドラゾン)、即ち



p-ジブチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



p-ジメチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



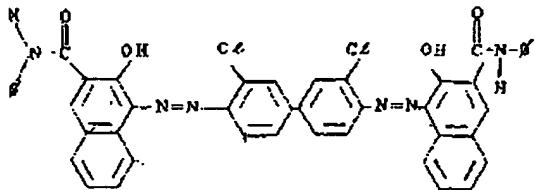
である。

一般的に多層電子発生部材は公知である。電荷発生層は有機又は無機のいずれであつてもよいが、それに入射する化学放射に応答して、電子と正孔の対を発生する。電荷発生層は自己支撑であつてよいが、金属層を持つ複合体被覆の様な柔軟な支持体を使うことが好ましい。2軸配向のポリエチレン・テレフタレートが好ましい柔軟な支持体である。前に述べた様に、電荷発生層は、部材の選択的な放電をし易くする為に、導体と電気的に連絡していなければならぬ。やはりこの発明の好ましい一つの面について言うと、アルミニ化マイラー（ポリエチレン・テレフタレート被覆）を使うのが便利であり、アルミニウムが導電層を導入する。電荷発生層は支持体の上に、導電層と接触させて形成することが好ましい。複数ではないが、電荷発生層は一般的に厚さが0.05乃至0.20ミクロンである。無機の電荷発生材料としては、セレン、テルル及び周期律表のII族及びVI族の化合物、珪藻土・セレン化物がある。有機の電荷発生材料として、シアニン化合物、ビ

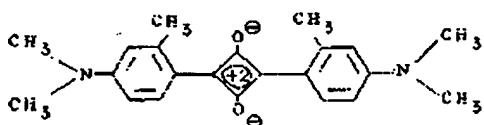
特開昭54-59143回
スアゾ化合物又はフタロシアニン化合物が一般的に使える。スクアリック・アシド（succinic acid）から導いたメタン染料で構成される電荷発生材料を用いて有益な結果が得られる。

タロロジアン・ブルー、メチル・スクアリウム及びヒドロキシ・スクアリケンが特に好ましい電荷発生材料である。

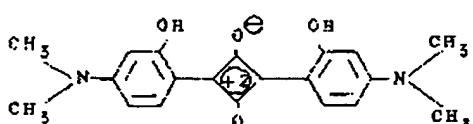
更に具体的に言うと、こういう好ましい材料は、4-4'-((3,3'-ジクロロ-4、4'-ビフェニル)ビス(アゾ))-ビス]3-ヒドロキシ-2-ナフタリニド）、即ち



2,4-ビス-(2-メチル-4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-シクロブタジエンジイリクム-1,3-ジオレート、即ち



2,4-ビス-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-シクロブタジエンジイリクム-1,3-ジオレート、即ち



であるが、以下これらを夫タロロジアン・ブルー、メチル・スクアリウム及びヒドロキシ・スクアリウムと呼ぶ。

まとめて言えば、広範囲の無機及び有機電荷発生材料がこの発明の電荷輸送材料と共に作用し得る。然し、電荷輸送材料は、この発明の大抵の実施例では、電荷発生材料を活性化する化学放射に対して実質的に透明でなければならないから、電荷発生材料が可視光及びそれより長い波長、即ち3900Åより長い波長の化学放射に応答することが好ましい。この条件は、電荷輸送材料が電荷発生材料と化学放射源との間に介在配置される、即ち、角の面積系の好ましい実施例で重要である。然し、正の帯電系では、電荷発生材料は化学放射に直接的に露出させることができ、電荷輸送材料を電荷発生材料と導体との間に介在配置することが出来る。この場合、この発明の電荷輸送材料と共に使うには、可視光より長い波長で作用する化学放射源及び電荷発生材料が適している。

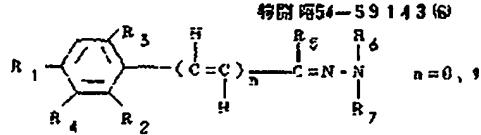
有機の電荷発生材料を用いるとの発明の好ましさ

い実施例では、例えばテニスカス被覆、ドクター・プレート被覆又は溶液被覆を利用して、この材料を導通の様にメタライズした支持体の上に被覆する。支持体の上に接着層を設けて、それに対する電荷発生層の結合を助けることが好ましい。ポリエスチル樹脂が好ましい接着層である。

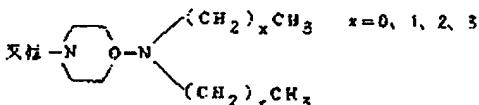
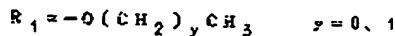
この発明の創意な電荷輸送層は一層上の層又は電荷層を形成する様に、電荷発生層の上に被覆することが好ましい。電荷輸送層の厚さは7乃至55ミクロンであることが好ましいが、これより厚手であつてもよく、7ミクロンより薄くても、即ち厚さが5ミクロンでも作用する。以下の説明はこの好ましい実施例の場合を主に扱うが、正の電荷系については、電荷輸送層を図面に示す様に、また後で説明する様に、電荷発生層と支持体との間に介在配置することが出来る事を承知されたい。

この発明のp形電荷輸送層の活性材料は、下記の層の構成を持つヒドラゾンである。

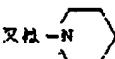
特開昭54-59143(6)



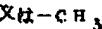
但し



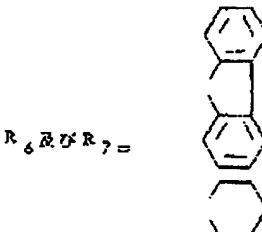
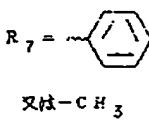
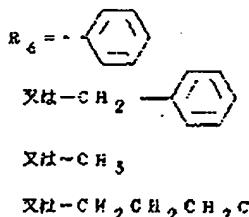
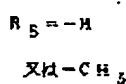
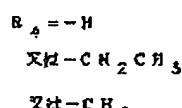
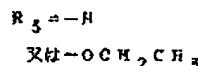
$\text{R}_1 =$



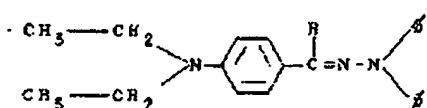
又は-H



又は-H



特に好ましい電荷輸送材料はp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)である。即ち

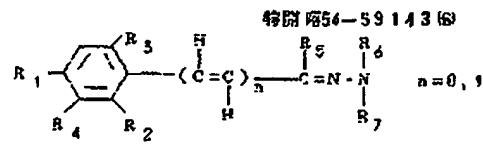
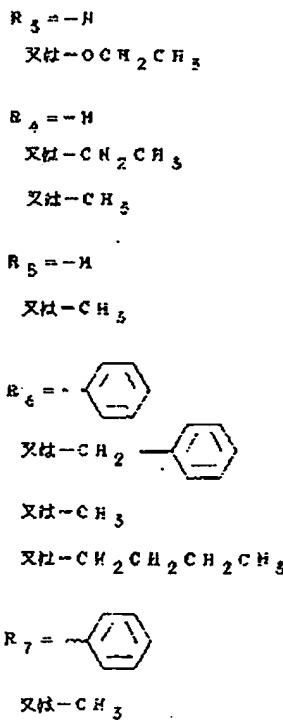


この他の好ましい電荷輸送材料はO-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち

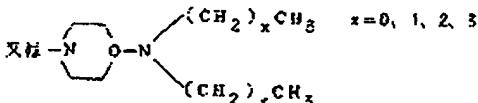
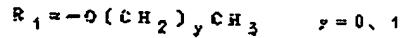
い実施例では、例えばテニスカス被覆、ドクター・ブレード被覆又は混液被覆を利用して、この材料を普通の様にメタライズした支持体の上に被覆する。支持体の上に接着層を設けて、それに対する電荷発生層の結合を助けることが好ましい。ポリエスチル樹脂が好ましい接着層である。

この発明の新しい電荷輸送層は一層上の層又は幾層層を形成する様に、電荷発生層の上に被覆することが好ましい。電荷輸送層の厚さは7乃至35ミクロンであることが好ましいが、これより厚手であつてもよく、7ミクロンより薄くても、即ち厚さが5ミクロンでも作用する。以下の説明はこの好ましい実施例の場合を主に扱うが、正の帯電系については、電荷輸送層を図面に示す様に、また後で説明する様に、電荷発生層と支持体との間に介在配置することが出来る事を承知されたい。

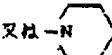
この発明のp形電荷輸送層の活性材料は、下記の層の構成を持つヒドラゾンである。



但し



$R_1 =$



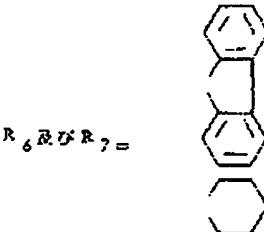
又は $-H$



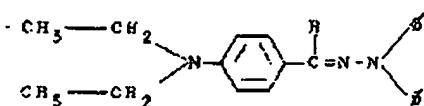
$X = -CH_3$



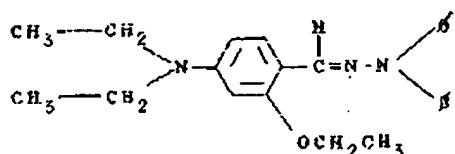
又は $-H$



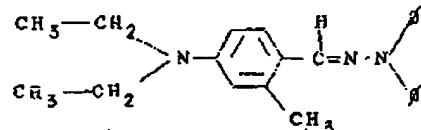
特に好ましい電荷輸送材料はp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)である。即ち



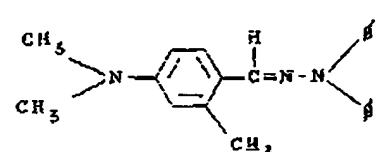
この他の好ましい電荷輸送材料はO-ニトロシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



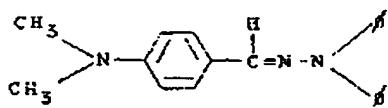
O-メチル-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



O-メチル-p-ジメチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



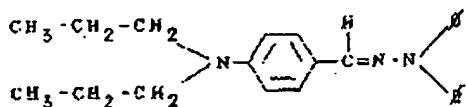
p-ジメチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



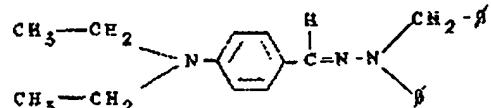
である。使う時、ヒドラゾン材料を有機溶媒中で結合剤と混合し、電荷発生層の上に被覆し、強制空気オーブンの下で乾燥する。当業者は種々の重合体結合剤が考案されようが、典型的な結合剤としては、ポリカーボネート樹脂、即ちセベーチミカル・カンパニーから入手し得るM-60、グットイヤーから入手し得るRE-200の様なボリエスチル樹脂及びローム・アンド・ハースから入手し得るA-11の様なアクリル樹脂がある。他の種々の樹脂も以下挙げる様に作用し得る。これらの樹脂は、单独で使つても組合せで使つてもよいが、有機の溶媒(1種類又はそれ以上)、好きしくはテトラヒドロフラン及びトルエンと混合されるが、この他の適用を解説も当業者には容易

特許第54-59143(I)

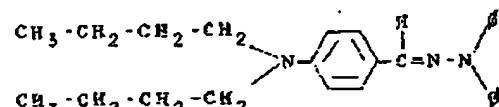
p-ジプロピルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ベンジルフェニルヒドラゾン)、即ち



p-ジブチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)、即ち



に考えられよう。

当業者に自明の目的を達成する為に、潤滑、安定性、接着力増強、被覆性等の為の他の種々の成分を電荷発生層に含めることが出来る。例えば、ダウ・コーニングからDC-200の商品名で入手し得る様なシリコーン・オイルが電荷発送層の選択内に含まれる。

次に図面について説明するが、図面全体にわたり、同様な構成要素及びその成分は同じ参照数字で表わしてある。第1図に多電層電子写真部材10が示されている。

部材10は電荷発生層12及び電荷輸送層14を含む。図示の様に、電荷輸送層14の表面に負の電荷が存在する。電荷発生層12の近くに、即ち導電層(図示していない)に正の電荷が加えられる。化学放射16が区域18で電荷輸送層14を通過し、電荷発生層12に電子と正孔の対の電荷を発生させる様に説明することが示されている。正孔が電荷輸送層14の表面にある負の電荷に引き寄せられる。この為、第2図に示す様に、正

孔が電荷輸送層14に注入され、その中を移動して区域18を放電させる。電荷輸送層14は実質的に負の電荷に対して绝缘材料である。この為、区域18に局部的放電があるにとどまる。勿論、電子は導電層(図に示していない)にある正の電荷に引寄せられる。

第3図及び第4図でも同様な結果が示されている。然し、部材10'は同じ層を含むが、構成が異なる。電荷発生層12は正に帯電し、化学放射16に直接的に曝出される。電荷輸送層14が電荷発生層12と、普通は導電層(図に示していない)に担持される負の電荷との間に介在配置される。この場合も化学放射16が電子と正孔の対の電荷を発生する。電荷発生層12の区域18が電子によつて放電をせられ、対応する正孔が、負の電荷の引力に応答して、電荷輸送層14の中を通過する。部材10'は、化学放射16が電荷輸送層14を通過しなくともよいという利点があるが、電荷発生層12は保護されない。

この他の実施例も考えられるが、図には示して

ない。例えば、第1図の部材10は、反対側から、即ち導電性を介して化学放射に露出してもよい。

この発明の好ましい実施例を当業者が実施することが出来る様に、並びにこの発明の他の使える变形を例示する為に、以下例を挙げるが、ことに挙げる例は作用し得る全ての組合せを網羅するものではなく、或いは当業者に明白な種々のこの代理の構成要素を特定するものではない。

例1

この発明に適切な支持体を調製する為、アルミニ化マイク(ポリエチレン・テレフタレートのジエボン社の商標)の基板を、9対1の比(固体重量9で且7.5対1.4も)のテトラヒドロフラン・トルエン溶媒系に溶解したポリエスチル樹脂(グリコライドから入手し得るPE-200)の溶液で被覆した。ポリエスチル被覆はメニスカス被覆にし、強制空気オーブン内で乾燥した。次にエチレンジアミン、エーブルアミン及びテトラヒドロフランの重量比1.2対1.0対2.2の混合物の中にクロロジアン・ブルー(固体重量0.73も)を溶解し

た。次にクロロジアン・ブルーに対して2.5重量%の量のシリコーン・オイル(ダウ・コーニングからDC-200の商品名で入手し得る)を添加した。こうして得られた溶液をポリエスチル被覆の基板にメニスカス被覆し、この結果得られた被覆基板を強制空気オーブン内で乾燥した。こうして割合普通通りのクロロジアン・ブルーの電荷発生層がやはり普通のポリエスチル支持体の上に作られた。

この発明の新規な電荷輸送層を形成する為、ポリカーボネート樹脂結合剤(モバー・ケミカル・カンパニーから入手し得るM-60)2.65グラム、ポリエスチル樹脂(グリコライドから入手し得るPE-200)3.60グラム及びアクリル樹脂(ローム・アンド・ハースから入手し得るA-11)2.25グラムをテトラヒドロフラン及びトルエン溶媒8.65グラム中で混合した。溶媒の重量比は約9対1である。次にこの発明の好ましいヒドラン、即ちジ・ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラン)9.0グラムをシリコーン・

オイル(DC-200)0.02グラムと共に添加した。選ばれた被覆方法に適切となる様に、粘度を調節する為、この發明的テトラヒドロフランを添加することが出来る。今この例では、こうして得られた溶液を上に述べた様にして形成された電荷発生層の上にメニスカス被覆し、初期全体を強制空気オーブン内で再び乾燥して多孔性電子写真部材を形成した。この電子写真部材を試験する為、最初のその表面を暗所で-270ボルトに充電し、荷電した電子写真部材を簡易的な電子写真装置に典型的に用いられる様な光に対し、光誘導の種々の状態で露出し、この状態に154ミリ秒おいた後、部材を-150ボルトの電圧まで放電するのに必要な光強度を測定した。この例の部材は、この放電に1.0マイクロジュール/cm²を必要とすることが判つた。この値は正孔の輸送がすぐれていることを表わす。この例と略同一の電子写真部材を実用に設計された複写機で試験した結果、電荷の輸送、トナーの膜化に対する抵抗力、物理的な耐疲労性、電気的及び物理的な特

性の長期安定性、及び低電動作の点で、すぐれた結果が得られた。

例2 乃至 2-i

輸送層の樹脂を変え、その量も変えて、例1と同様な多層電子写真部材を調製した。

結合剤樹脂

例	M-60 (グラム)	PE-200 (グラム)	A-11 (グラム)
2 a	13.5	0	0
2 b	0	13.5	0
2 c	9.0	2.25	2.25
2 d	10.12	2.25	1.15
2 e	9.90	3.60	0
2 f	7.65	2.25	3.60

例1に述べた様な試験により、下記の結果が得られた。

例	放電応答時間 (ミリ秒)	暗所電圧	放電電圧		放電エネルギー (マイクロジュール/cm ²)
			2 a	2 b	
2 a	4.54	-870	-150	1.38	
2 b	4.54	-870	-150	1.34	
2 c	4.54	-870	-150	1.10	
2 d	4.54	-870	-150	5	
2 e	4.54	-870	-150	1.1	
2 f	4.54	-870	-150	1.03	

例3

唯一の結合剤としてのアクリル樹脂(A-11)14.5グラム p-ジエカルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドロゾン)14.5グラムを含む輸送液溶液を使う時は、例1と同様にして、多層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、454ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、3.0マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であった。

例4

使ったアクリル樹脂が、アクリル樹脂A-11ではなく、ローム・アンド・ハースから入手し得る特許権の設定された樹脂であるB-50であることを別にすれば、例1と同様にして多層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、454ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.16マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であった。

例5 乃至 5-i

ポリエスチル樹脂PE-200の代わりに、同じ量であるが、下記のポリエスチル樹脂を使う時は、例2と同様な多層電子写真部材を調製した。

例	ポリエスチル
5 a	PE 222 (グッドイヤー)
5 b	49000 (ジユポン)
5 c	PE 207 (グッドイヤー)
5 d	VP E 5545 (グッドイヤー)
5 e	PE 307 (グッドイヤー)

いずれの場合も、例2と略同様な結果が得られた。

例6 乃至 6-k

最初の接着剤被覆をポリニスチル(PE-200)の代わりに下記の樹脂を同量使って調製する時は、例1と同様に多層電子写真部材を調製した。各部の部材は-870ボルトまで充電

し、146ミリ秒で-150ボルトまで放電させた。下記の光エネルギー(マイクロジュール/cm² 単位)が必要であつた。

例	商品名	樹脂	放出エネルギー
6 a	PE-222	ポリエスチル	1.14
6 b	PE-207	ポリニスチル	1.28
6 c	49000	ポリエスチル	1.28
6 d	エ-11	アクリル	1.34
6 e	B-66	アクリル	1.51
6 f	N-60	ポリカーボネート	1.48
6 g		ポリスルホン	1.36
6 h	15195S	ホルムバール	1.28
6 i	B-72A	ブトバール	1.22
6 j	PE-76	ホルムバール	1.26
6 k		ポリビニル、カルバゾール	1.23

電荷輸送層溶液に2625グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラン)を用いた者は、例2aと同様に多層電子写真部材を調整した。例1に述べる様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.37マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であつた。

例10 a乃至10 d

電荷輸送層溶液に下記の別のヒドラン化合物を同量用いた者は、例2aと同様にして多層電子写真部材を調整した。

例

- 10 a 0-メチル-p-ジメチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラン)
- 10 b 0-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラン)
- 10 c 0-メチル-p-ジエチルアミノベン

例7 a及び7 b

例7 aでは、輸送層溶液にp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラン)5.73グラムを使い、例7 bでは、同様にその7.2グラムを使つた者は、例2aと同様に多層電子写真部材を調整した。例1と同じ放電電圧及び放電応答時間で試験したところ、例7 aの部材は1.4マイクロジュール/cm²の光エネルギーを必要とし、例7 bの部材は1.3マイクロジュール/cm²の光エネルギーを必要とすることが判つた。

例8

電荷輸送層溶液に13.5グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラン)を用いた者は、例2aと同様に多層電子写真部材を調整した。例1と同じ様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.37マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であつた。

例9

ズアルデヒド-(ジフェニルヒドラン)

10 a p-ジメチルアミノベンズアルデヒド-(ジフェニルヒドラン)

下記の結果が得られた。

例・放電応答時間	暗所電圧	放電電圧	放出エネルギー
(ミリ秒)			(マイクロジュール/cm ²)

10 a 146 -800 -190 1.71

10 b 146 -800 -190 1.24

10 c 146 -800 -190 1.64

10 d 145 -800 -190 1.65

例11 a乃至11 c

13.5グラムの下記のヒドランを輸送層溶液に用いた者は、例2aと同様にして多層電子写真部材を調整した。

例

11a 0-メチル-2-ジメチルアミノベンズ
アルデヒド- (ジフェニルヒドラゾン)
11b 0-エトキシ-2-ジエチルアミノベン
ズアルデヒド- (ジフェニルヒドラゾン)
11c 0-メチル-2-ジエチルアミノベンズ
アルデヒド- (ジフェニルヒドラゾン)

下記の結果が得られた。

例 放電応答時間 延所電圧 放電電圧 $\frac{\text{露出エネルギー}}{(\text{ミリ秒})}$ $\frac{(\text{マイクロジョール})}{(\text{cm}^2)}$

11a	146	-870	-150	1.56
11b	146	-870	-150	1.21
11c	146	-870	-150	1.60

例12a乃至12c

輸送層溶液が6.75グラムのポリエスチル樹脂 (PE-200)、6.75グラムのポリカーボネート樹脂 (M-60) 及び1.35グラムの下記のヒドラゾン化合物を含む他は、例1と同様にして多重層電子写真部材を調製した。

該混合物中の1グラムのヒドロキシ・スクアリウムをアルミニ化ポリエスチル基板 (マイラー) の上にメニスカス被覆し、電荷発生層を形成して充電した。この被覆した支持体の上に、テトラヒドロフラン及びトルエンの9対1の混合物中に溶解した8.12グラムのポリカーボネート樹脂 (M-60) 及び6.12グラムの0-ジエチルアミノベンズアルデヒド- (ジフェニルヒドラゾン) の溶液をメニスカス被覆して、この発明の新規を輸送層を形成し、既像して多重層電子写真部材を形成した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの延所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.40マイクロジョール/ cm^2 の光エネルギーが必要であった。

例14

輸送層溶液に0-エトキシ-2-ジエチルアミノベンズアルデヒド- (ジフェニルヒドラゾン) を使つた時は、例13と同様にして多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したと

例

12a 0-ジメチルアミノベンズアルデヒド- (ジフェニルヒドラゾン)
12b 0-ジプロピルアミノベンズアルデヒド- (ジフェニルヒドラゾン)
12c 0-ジブチルアミノベンズアルデヒド- (ジフェニルヒドラゾン)

下記の結果が得られた。

例 放電応答時間 延所電圧 放電電圧 $\frac{\text{露出エネルギー}}{(\text{ミリ秒})}$ $\frac{(\text{マイクロジョール})}{(\text{cm}^2)}$

12a	146	-800	-190	1.81
12b	146	-500	-190	0.92
12c	146	-800	-190	1.51

例13

例1と金試的に同様に、3ミリリットルのエテレンジアミン、5ミリリットルのプロピルアミン及び24ミリリットルのテトラヒドロフランの溶

こり、部材を-870ボルトの延所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.02マイクロジョール/ cm^2 の光エネルギーが必要であった。

例15

電荷発生層溶液が0.85グラムのヒドロキシ・スクアリウム及び0.15グラムのメチル・スクアリウムを含む他は、例13と同様に、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの延所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、0.86マイクロジョール/ cm^2 の光エネルギーが必要であった。

例16

電荷発生層溶液が0.85グラムのヒドロキシ・スクアリウム及び0.15グラムのメチル・スクアリウムを含み、電荷輸送層溶液が6.12グラムのポリカーボネート樹脂 (M-60) 及び5.42グラムの0-ジエチルアミノベンズアルデヒド- (ジフェニリヒドラゾン) を含む他は、例13と同

様にして、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べる様に試験したところ、部材を-270ボルトの倍所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電をせるのに、11.0マイクロジュール/ cm^2 の光エネルギーが必要であった。

例1.7

電荷発生層（真空蒸着のセレン及びテルルで形成した）の上に、6.75グラムのポリエスカル樹脂（PE-200）、6.75グラムのポリカーボネート樹脂（PC-60）及び13.5グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）の溶液から電荷輸送層を被覆することにより、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-300ボルトの倍所電圧から-310ボルトまで、454ミリ秒の放電応答時間で放電をせるのに、2.0マイクロジュール/ cm^2 の光エネルギーが必要であった。

上に挙げた例から、この発明のp形電荷輸送系

特開昭54-591431号
が、いろいろな種類の樹脂結合剤並びにここに挙げた様な樹脂の相当数のヒドラゾン化合物と共に作用し得るととは明らかである。有機及び無機の両方の電荷発生層がこの発明の電荷輸送層と共に使うのに適しており、従来公知の様に、接着、重合体結合剤等の種々の組合せを使うことが出来る。比較的高い濃度で使つた時、或るヒドラゾンは結晶化を生ずる傾向があり、この為電荷輸送作用が劣化する。然し、使用量を減らせば有効な結果が得られる。こういう調整は当業者が容易に行なうことが出来る。

この発明の電荷輸送層を用いた電子写真部材はいろいろな温度で、湿度、特に低温に於ける感度、酸素層に対する接着力並びに物理的な耐疲労性の約合いがうまくとれている。部材は経年変化も良好で、トナーの碳化に対し著しい抵抗力を持つことが判つた。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の好ましい実施例の電荷発生層及び電荷輸送層を示す断面構造図で、化学放射

に対して負に帯電した部材を露出した時の応答を例示している。第2図は第1図と同様を図であるが、部材の表面上に生ずる負の電荷を示している。第3図は第1図と同様を絞り、正に帯電した部材を示している。第4図は第2図と同様を図で、正に帯電した部材の表面上に生ずる正の電荷を示している。

12…電荷発生層、14…電荷輸送層。

出願人 インターナショナル・ビジネス・マシンズ・コーポレーション
代理人弁理士 領 � � 宮 孝 一

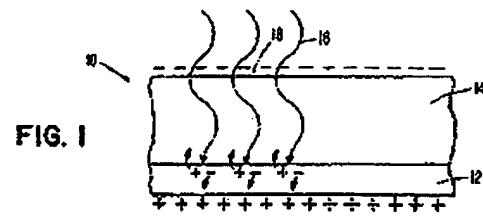


FIG. 1

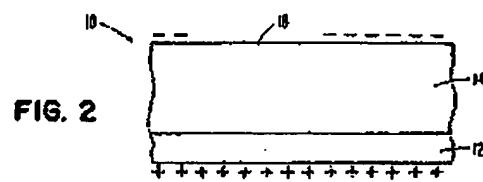


FIG. 2

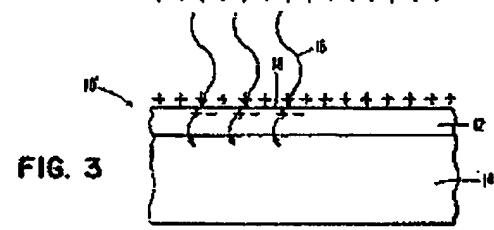


FIG. 3

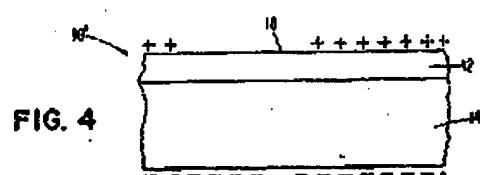


FIG. 4